

106-22 F

AU 157 48307

JA 0125770

JUL 1957

83-750932/35 PENTEL KK	A97 G02 (A14) 21.01.82-JP-008385 (26.07.83) C09d-11/18	PENL 21.01.82 *J5 8125-770-A	A(4-F4, 4-F6E, 4-F9, 12-D5) G(2-A4A)
Water based ink having excellent lubricity - contains dye aq. emulsion of water-soluble resin, organic solvent and macromolecular cpd., for ball point pens			544
C83-083424	New aq. ink (I) for ball point pens, comprises an acidic dye (II) and/or direct dye (III), an aq. emulsion of a water-soluble resin (IV), a water-soluble organic solvent (V), a water-soluble macromolecule (VI) and water. (IV) may be polyacrylic acid, a copolymer of acrylic acid and vinyl acetate, or a copolymer of acrylic acid and acrylic ester.		
ADVANTAGES (I) has excellent writing lubricity and smoothness.			
DETAILS (II) is e.g. 'Water-Black 21 (RTM)' (a mixed dye of C.I. 15985, 42090 and 42745), 'Water-Blue 9 (RTM)' (C.I. 42090), 'Kayaku Tartrazine (RTM)' (C.I. 19140), or 'Water-Pink (RTM)' (C.I. 45410). (III) is e.g. 'Water-Black 100 (RTM)' (C.I. 35255), 'Kayaku Water-Black 9 (RTM)' (C.I. Direct Black 19), 'Direct Deep Black EA (RTM)' (C.I. 35225), 'Direct Deep Black XA (RTM)' or Direct First:			
			Black Conc. (RTM)' (C.I. 27720). (II) and/or (III) is used pref. in 2-30 wt.% w.n.t. the total amount of (i). (IV) is used in 0.01-10, pref. 0.1-5, wt.% (on a resin basis) to the total of (I). (V) is e.g. a glycol solvent, DMF or 2-pyrrolidone. (VI) is e.g. dextrin, a starch derivative, a cellulose derivative, alginic acid, PVA, poly(vinyl pyrrolidone) or poly(alkylene oxide). (4ppW27DwgNo0/0).
			J58125770-A

⑨ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-125770

⑤ Int. Cl.³
C 09 D 11/18

識別記号

庁内整理番号
6770-4J

④ 公開 昭和58年(1983)7月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ボールペン用水性インキ

① 特 願 昭57-8385

② 出 願 昭57(1982)1月21日

⑦ 発 明 者 大田黒国彦
草加市吉町4-1-8 べんてる
株式会社草加工場内

⑧ 発 明 者 高橋博
草加市吉町4-1-8 べんてる
株式会社草加工場内

⑦ 発 明 者 棒伝吉

草加市吉町4-1-8 べんてる
株式会社草加工場内

⑦ 発 明 者 長島功典

草加市吉町4-1-8 べんてる
株式会社草加工場内

⑩ 出 願 人 べんてる株式会社
東京都中央区日本橋小網町7番
2号

明 細 書

1. 発明の名称

ボールペン用水性インキ

2. 存続請求の範囲

(1) 酸性染料及び／又は直接染料と、水可溶性樹脂の水溶性エマルジョンと、水溶性高分子と、水溶性有機溶剤と、水とから少なくともなるボールペン用水性インキ。

(2) 前記水可溶性樹脂がポリアクリル酸又はアクリル酸と酢酸ビニルとの共重合体又はアクリル酸とアクリル酸エステルとの共重合体である特許請求の範囲第1項記載のボールペン用水性インキ。

3. 発明の詳細な説明

本発明はボールペン用水性インキに関し、更に詳しくは潤滑性に優れ、書き味が滑らかなボールペン用水性インキに関するものである。

従来のボールペン用水性インキは磨耗抑制剤

としてのグリコール系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、グリコールエーテルエステル系溶剤、アミン系溶剤などの水溶性有機溶剤の水溶液に直接染料、酸性染料、又は塩基性染料などの水溶性染料を溶解させ、適宜、防曇剤、アニオン又はノニオン界面活性剤を添加してなる低粘性の水性インキであるが、これらの水性インキは潤滑性に欠け、ボールとチップとの間の摩擦が大きくなり、筆記する際ボールとチップとの間に磨耗音が発生し、書き味が滑らかでないという問題、或いは合成樹脂製、又は金属製のボール受座部に磨耗が生じ、インキが導出されるボールとチップとの間のクリアランスが窄がれ、ボール先端へのインキ導出が不十分となり、その結果筆記にかすがれが生じ、円滑な筆記ができなくなるという問題があった。

近年これらの問題を解決するため、水性インキ中に水溶性切削油を添加する試みが行なわれているが、満足する効果は得られず、又、筆記が

特開昭58-125770(2)

添むといった新たな問題が生じている。そこで本発明者らは上述の問題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成したものであって、即ち、本発明は油性染料及び／又は直接染料と、水可溶性樹脂の水溶性エマルジョンと、水溶性高分子と、水溶性有機溶剤と、水とから少なくともなるボールペン用水性インキを發旨とするものである。

本発明において特に重要なことは、水可溶性樹脂の水溶性エマルジョンと水溶性高分子を併用する点にあり、水可溶性樹脂の水溶性エマルジョンと水溶性高分子を併用した本発明の水性インキが同故、優れた潤滑性を有し、ボールとチップとの間の摩擦を防止し、チップのボール受部部の摩耗を防止する効果を有するのとは定かではないが、以下のように推察する。水可溶性樹脂の水溶性エマルジョンは水可溶性基により水性インキ中でハイドロゾル・エマルジョン状態となり均一、かつ、安定に分散しており、

- 3 -

ク \equiv 19)、ダイレクトディーブブラックR X (C.I.35225)、ダイレクトディーブブラックXA(住友化学工業製)、ダイレクトファーストブラックコンク(C.I.27720)などがあり、これらは単独、或いは適宜混合して使用可能であり、その使用量はインキ全量に対して2~30重量%が好ましい。

水可溶性樹脂としてはポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド類、N-メタロールアクリルアミド類、アクリル酸と酢酸ビニルとの共重合体、アクリル酸とアクリル酸エステルとの共重合体、アクリル酸と塩化ビニルとの共重合体、メタクリル酸と酢酸ビニルとの共重合体、メタクリル酸とアクリル酸エステルとの共重合体など水可溶性基を有する合成樹脂ならほとんど使用できる。特にポリアクリル酸、アクリル酸と酢酸ビニルとの共重合体、アクリル酸とアクリル酸エステルとの共重合体に顕著な効果が見られる。これらは水溶性エマル

- 5 -

樹脂自体のもつ疎水性即ち、油性的な性質により、インキに潤滑性を付与するものと思われる。又水溶性高分子を併用することにより、上記水溶性エマルジョンの分散をより安定化するとともに、上記水溶性エマルジョンとの何らかの相乗効果により、インキの潤滑性をより向上するものと思われる。

次に本発明に使用する各成分について詳細に説明する。

油性染料としてはアイゼンエオシンII(C.I.145380)、ウォーターブラック \equiv 21(C.I.15985, 42090, 42745の混合染料)、ニグロシンNBコンク(C.I.50420)、ウォーターブルー \equiv 9(C.I.42090)、ウォーターピンク \equiv 2(C.I.45410)、カヤクタートラジン(C.I.19140)などがあり、直接染料としてはウォーターブラック \equiv 100(C.I.35255)、カヤク・ウォーターブラック \equiv 9(C.I.ダイレクトブラッ

- 4 -

ジョンとして使用し、単独もしくは混合して使用でき、その使用量はインキ全量に対して樹脂量に換算して0.01~10重量%であり、更に好ましくは0.1~5重量%である。0.01重量%より少ないと効果が少なく、10重量%より多いと、沈殿が生じたり、凝析に溶みが生じるといった問題が発生する場合がある。

水溶性高分子としては可溶性デンプンなどのデキストリン、デンプン誘導体、セルロース誘導体、アルギン酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、水溶性エポキシ化合物などがあり、これらは単独もしくは混合して使用でき、その使用量はインキ全量に対して0.01~10重量%であり、更に好ましくは0.1~5重量%である。0.01重量%より少ないと効果が少なく、10重量%より多いと、沈殿が生じたり、凝析に溶みが生じるといった問題が発生する場合がある。

水溶性有機溶剤としてはグリコール系溶剤、

グリコール
ルエステル
メチルセル
-メチル-
或いは混合
液はインキ
に、

又、三井
に対して5

尚、上記
例の如き受
%以下の結
の発生によ
ペンタクロ
ル、ホルマ
凝析する部
を防止する
レンジアミ
添加すること

エチレング
水

上記各成分
-ルを混合
溶液を調製
を添加し、
次いでニグ
フェノール
40~50
し、黒色イ

比較例 1

実施例1の
化デンプンを
以外は実施
した。

比較例 2

実施例1のモ
その量だけ水
にして黒色イ

な性質によると思われる。すなわち、上記水と混合すると、明らかに粘度が向上する。

以下に詳細に

ノロシ(C.

クニ21

2745の

(C.I.50

C.I.420

1,4541

9140)

ターブラ

カヤク、ウ

クトブラッ

グリコールエーテル系樹脂、グリコールエーテルエステル系樹脂、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンなどがあり、単独、或いは混合して使用することができ、その使用量はインキ全量に対して1~4重量%が好ましい。

又、主剤となる水の使用量は、インキ全量に対して50~95重量%が好ましい。

尚、上記各成分以外に各種ノニオン界面活性剤の如き浸透剤をインキ全量に対して、5重量%以下の範囲で添加することもでき、又、カビの発生によるインキ混出阻害を防止するためにペンタクロロフェノールナトリウム、フェノール、ホルマリンなどの如き防霉剤や、インキと接触する部分に塗膜を使用した場合の金属の腐蝕を防止するためにベンゾトリアゾール、エチレンジアミン四酢酸塩などの防蝕剤などを適宜添加することもできる。

-7-

次に本発明のインキの製造方法について簡単に述べる。本発明のインキは上述した各成分を混合溶解する簡単な操作で製造し得るが、より好ましくは水と水溶性有機樹脂をまず混合し、その混合液に水可溶性樹脂の水溶性エマルジョンを添加し、充分分散させた後、他の成分を添加して、インキを得る方法である。尚、必要に応じて電解時に加熱することもできる。

以下に、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。実施例中単に「部」とあるのは「重量部」を示す。

実施例1

ニグロシンNBコンク(C.I.504
20、住友化学工業株式会社) 6.5部
モビニールパウダーSA(水可溶性
樹脂の粉末エマルジョン、ヘキス
ト合成樹脂) 0.2部
可溶性デンプン(水溶性高分子) 2.0部
ペンタクロロフェノールナトリウム(防霉剤) 0.5部

-8-

混合して使
対して樹脂
あり、更に
0.01重量
重量%より
ムが生じる

。

ンなどの

：ルコース誘

ンコール、ポ

ンオキサイ

らり、これら

その使用量

1重量%であ

である。

れなく、10

り、通常に添

ら場合がある。

ール系樹脂、

エチレングリコール 20.0部
水 70.8部
上記各成分のうち、まず水とエチレングリコールを混合し、40~50℃に加熱し、該混合液を電解しながらモビニールパウダーSAを添加し、1時間電解後、可溶性デンプン、次いでニグロシンNBコンク、ペンタクロロフェノールナトリウムの順に添加し、液温を40~50℃に保った状態で更に1時間電解し、黒色インキを得た。

比較例1

実施例1のモビニールパウダーSAと、可溶性デンプンを除いて、その量だけ水を加えた以外は実施例1と同様にして黒色インキを得た。

比較例2

実施例1のモビニールパウダーSAを除いて、その量だけ水を加えた以外は実施例1と同様にして黒色インキを得た。

-9-

実施例2

ウォーターブルー#9(C.I.420
90、オリエント化学工業株式会社) 7.0部
ジュリマーAC-10N(水可溶性
樹脂の水溶性エマルジョン、樹脂
分25%、日本触媒株式会社) 10.0部
ポリビニルアルコール(水溶性高
分子) 1.0部
ペンタクロロフェノールナトリウム
(防霉剤) 0.4部
ジエチレングリコール 15.0部
水 69.6部
上記各成分のうち、まず水とジエチレングリコールを混合し、40~50℃に加熱し、該混合液を電解しながらジュリマーAC-10Nを添加し、1時間電解後、ポリビニルアルコール、次いでウォーターブルー#9、ペンタクロロフェノールナトリウムの順に添加し、液温を40~50℃に保った状態で更に1時

-10-

特開昭58-125770(4)

同濃度とし、青色インキを得た。

比較例 3

実施例 2 のポリビニルアルコールを除いて、その量だけ水を加えた以外は実施例 2 と同様にして青色インキを得た。

実施例 3

カヤク・ウォーターブラックニ 9
(C.I.ダイレクトブラック 29、
日本化薬工業陶製) 5.0 部
ジュリマー A T-515 L (水可溶
性樹脂の水溶性エマルジョン、樹
脂分 50%、日本純薬陶製) 10.0 部
メトローズ S M (水溶性高分子、信
越化学工業陶製) 0.5 部
ブロッセル X L-2 (防錆剤、イン
ベリアル・ケミカル・インダスト
リーズ社製) 0.4 部
エチルカルビトール 1.50 部
水 69.1 部

- 11 -

上記各成分のうち、まず水とエチルカルビトールを混合し、40～50℃に加熱し、該混合液を濃拌しながらジュリマー A T-515 L を添加し、1時間濃拌後、メトローズ S M、次いでカヤク・ウォーターブラックニ 9、ブロッセル X L-2 の順に添加し、液温を 40～50℃に保った状態で更に 1 時間濃拌し、黒色インキを得た。

比較例 4

実施例 3 のジュリマー A T-515 L と、メトローズ S M を除いて、その量だけ水を加えた以外は実施例 3 と同様にして黒色インキを得た。

上記、実施例 1～3、並びに比較例 1～4 で得られたインキを市販の金属チップボールペン (チップ材質: 真鍮、ボール材質: タングステンカーバイト含有鋼鉄、ボール径: 0.6 mm) に充填し、筆記距離、筆記後のボール径、筆記時の摩耗音に関する試験結果を表-1 に示す。

- 12 -

表-1

試験項目	※1 筆記距離	※2 ボール径	※3 摩耗音
実施例 1	1,600 m	$\frac{8}{1000} \text{ mm}$	○
2	"	$\frac{1}{100} \text{ mm}$	○
3	"	$\frac{6}{1000} \text{ mm}$	○
比較例 1	800 m	$\frac{5}{100} \text{ mm}$	x
2	1,000 m	$\frac{3}{100} \text{ mm}$	△
3	1,000 m	$\frac{3}{100} \text{ mm}$	△
4	800 m	$\frac{4}{100} \text{ mm}$	x

※1. 筆記距離

市販の自走式連続筆記力測定機 (記録機) を用い、筆記速度 7 cm/sec、荷重 100 g、角度 70° で連続筆記してかすれが発生する迄の筆記距離を測定した。

※2. ボール径

工具顕微鏡を用い筆記前のボール径を測定し、市販の自走式連続筆記力測定機 (記録機) を用い、筆記速度 7 cm/sec、荷重

100 g、角度 70° で 500 m 連続筆記後のボール径を測定し、その差よりボール径を測定した。

※3. 摩耗音

紙面に筆記した際、摩耗音が発生したものを x、若干発生したものを △、発生しなかったものを ○ とした。

以上のように本発明のインキは水性ボールペンに使用した場合、金属ボールとチップの間の摩耗防止効果、潤滑性に優れ、チップを金属以外のポリカーボネートの如き合成樹脂を使用しても優れた耐摩耗性を有し、その結果、滑らかに筆記しうる筆記距離を大幅に延長し、又、筆記時の摩耗による不快音の発生を極力防止したボールペン用水性インキである。

特許出願人 ベンテック株式会社

- 13 -

- 14 -